

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 30 日 (30.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/62701 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 67/36, 69/06, 29/149, 31/04, C07B 61/00, B01J 27/232, 27/236, 27/25, 27/18, 31/04, 23/80, 23/889
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤元 薫 (FUJIMOTO, Kaoru) [JP/JP]; 椿 範立 (TSUBAKI, Noritatsu) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区本郷7丁目3番1号 東京大学大学院内 Tokyo (JP). 藤本健一郎 (FUJIMOTO, Kenichiro) [JP/JP]; 〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01386
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-50046 2000 年 2 月 25 日 (25.02.2000) JP
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, RU, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARATION OF FORMATE ESTERS OR METHANOL AND CATALYST THEREFOR

(54) 発明の名称: ギ酸エステルまたはメタノールの製造方法ならびにその合成触媒

(57) Abstract: A process for preparing formate esters or methanol and a catalyst therefor are provided, which little suffer from lowering in the activity even when the raw material contains CO₂, water, or the like, and enable the preparation of the objective compounds at low temperature under low pressure. Specifically, a process for preparing methanol, characterized in that in preparing a formate ester by reacting carbon monoxide with an alcohol in the presence of an alkali metal catalyst and/or an alkaline earth metal catalyst, both a hydrogenolysis catalyst for formate esters and hydrogen are made to coexist additionally in the reaction system to thereby hydrogenate a formed formate ester into methanol.

(57) 要約:

製造原料中に CO₂、水等が存在しても活性低下の度合いが低く、低温、低圧で、ギ酸エステルまたはメタノールを製造しうる方法および触媒を提供する。

一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および/またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造するに際し、反応系にさらにギ酸エステルの水素化分解触媒および水素を共存させて、生成するギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法に関する。

WO 01/62701 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ギ酸エステルまたはメタノールの製造方法ならびにその合成触媒

技術分野

本発明は、ギ酸エステルまたはメタノールの製造方法ならびにその合成触媒に関する。さらに詳しくは、一酸化炭素と水素からメタノールを製造する際に、水、二酸化炭素などによる活性低下に対する耐性の高い触媒を用いて、高効率で生成物を得る方法およびその触媒に関する。

背景技術

一般的に、工業的にメタノールを合成する際には、メタンを主成分とする天然ガスを水蒸気改質して得られる一酸化炭素と水素（合成ガス）を原料とし、銅・亜鉛系などの触媒を用いて固定床気相法にて、 $200 - 300^{\circ}\text{C}$ 、 $5 - 25\text{ MPa}$ という厳しい条件で合成される。本反応は発熱反応であるが、気相法では熱伝導が悪いために効率的な抜熱が困難であることから、反応器通過時の転化率を低く抑えて、未反応の高圧原料ガスをリサイクルするという効率に難点のあるプロセスとなっている。しかし、合成ガス中に含まれる、水、二酸化炭素による反応阻害は受けにくいという長所を活かして、様々なプラントが稼働中である。

一方、液相でメタノールを合成して抜熱速度を向上させる様々な方法が検討されている。中でも、低温（ $100 - 180^{\circ}\text{C}$ 程度）で活性の高い触媒を用いる方法は、熱力学的にも生成系に有利であり、注目を集めている。しかし、これらの方法では、合成ガス中に含まれることが多い水、二酸化炭素による活性低下が報告され、何れ

も実用には至っていない。

発明の開示

本発明は、上記の課題を解決することを目的とするものであり、ギ酸エステルまたはメタノールの合成原料ガス中に二酸化炭素、水等が混在しても触媒の活性低下の度合いが低く、かつ、低温、低圧でギ酸エステルまたはメタノールを合成することを可能とする、触媒及び方法を提供するものである。

本発明の特徴とするところは、以下に記す通りである。

(1) 一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造するに際し、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

(2) 一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造するに際し、反応系にさらにギ酸エステルの水素化分解触媒および水素を共存させて、生成するギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

(3) 一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造し、生成したギ酸エステルを分離した後に、水素化分解触媒および水素を共存させて、分離したギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

(4) 一酸化炭素と水素から、アルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒、及び、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒の存在下に反応させてメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

(5) 一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造するに際し、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

(6) アルカリ金属系触媒、アルカリ土類金属系触媒が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を含む触媒である(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。

(7) 水素化分解触媒が固体触媒であり、この固体触媒にアルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持して、反応に供する(2)または(3)記載のメタノールの製造方法。

(8) アルコール類が第一級アルコールである(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法。

(9) ギ酸エステルの水素化分解固体触媒に、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持してなるメタノール製造用触媒。

(10) アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒と、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒から構成されることを特徴とするメタノール製造用触媒。

(11) Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有することを特徴とするギ酸エステルの製造用触媒。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、鋭意検討した結果、水および／または二酸化炭素に実質的に被毒されないアルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を用いると、水および／または二酸化炭素が混在しても、一酸化炭素とアルコール類からギ酸エステルが製造可能であることを見出し、本発明に至った。これらのアルカリ金属系としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウム等の金属化合物もしくは単体が挙げられ、一方アルカリ土類金属系としては、カル

シウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等の金属化合物もしくは単体が挙げられる。これらの金属化合物としては、金属塩もしくは金属酸化物が好適であり、さらに好適にはアルカリ金属塩、たとえば炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、ギ酸塩が挙げられる。なお、アルカリ金属アルコキサイド（メトキサイド、エトキサイド等）は、上記物質に実質的に被毒されるので除外される。これらの触媒は、常法により一般的な担体に担持させて用いることもできる。反応に用いるアルコール類としては、鎖状または脂環式炭化水素類に水酸基が付いたものの他、フェノール及びその置換体、更には、チオール及びその置換体でも良い。これらアルコール類は、第1級、第2級および第3級のいずれでもよいが、反応効率等の点からは第1級アルコールが好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールが最も一般的である。反応は、液相、気相のいずれでも行うことができるが、温和な条件を選定しうる系を採用することができる。具体的には、温度70－250℃、圧力3－70気圧、時間5分－10時間、程度から選ばれるが、これらに限定されない。アルコール類は、反応が進行する程度の量があればよいが、それ以上の量を溶媒として用いることもできる。また、上記反応に際してアルコール類の他に、適宜有機溶媒を併せて用いることができる。

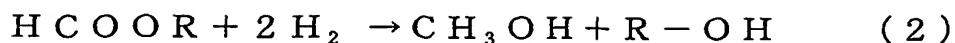
また、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒もギ酸エステルの製造に用いることができる。

得られるギ酸エステルは、常法により精製することができるが、そのままメタノールの製造に供することもできる。すなわち、ギ酸エステルを水素化分解してメタノールを製造しうる。水素化分解には水素化分解触媒が用いられ、たとえばCu, Pt, Ni, Co, Ru, Pd系の一般的な水素化分解触媒を用いることができ、具体的

には Cu/MnO_x 、 Cu/ReO_x (x は化学的に許容し得る値)、 Cu/ZnO 、 Cu/CrO_3 、ラネー銅等の銅系触媒、さらにはニッケル系触媒が好適である。中でも、 Cu/MnO_x 、 Cu/ReO_x は本反応に極めて高い活性を有し、水および/または二酸化炭素が混在しても高メタノール収率を得ることができる。これら触媒の調製は、含浸法、沈殿法、ゾルゲル法、共沈法、イオン交換法、混練法、蒸発乾固法などの通常の方法によれば良く、特に限定されるものではないが、共沈法によると高担持率触媒の調製が可能となり、好結果が得られやすい。本発明においては、一酸化炭素とアルコール類からギ酸エステルを生成させる前記反応系にこれらの水素化分解触媒および水素を共存させておくことにより、いわゆる一段階でメタノールを製造することができる。この水素化分解反応は、基本的には前記反応条件で行うことができるが、温度、圧力を適宜変更しても良い。この場合、水素/一酸化炭素比は1-5程度から選定するのが一般的である。上記のように、水素化分解触媒をアルカリ金属系触媒等と共存させて反応を行う場合、単純な混合物として用いても良いが、水素化分解固体触媒にアルカリ金属系触媒等を担持させて用いると、触媒の回収が容易になり好適である。担持の方法自体は、触媒調製の常法によることができる。

また、一段階でメタノールを製造することが困難な場合は、生成したギ酸エステルを分離した後に、水素化分解触媒および水素を共存させて、分離したギ酸エステルを水素化分解してメタノールを得ることも可能である。

本発明におけるギ酸エステル、そしてメタノールの製造方法は、次の反応式に基づくものと推定される(アルコール類が鎖状または脂環式炭化水素類に水酸基が付いたものである場合を例にとって示す)。



(ここでRはアルキル基を示す)

したがって、メタノールの製造原料は、一酸化炭素と水素であり、アルコール類は回収、再利用しうる。本発明方法によれば、原料ガス中に水、二酸化炭素が、かなりの量で存在していても（たとえば二酸化炭素については少なくとも5%でも）触媒の活性が失われることなく、ギ酸エステル、メタノールを得ることができる。さらに、反応系に、 H_2S 、 HCl 等のイオウ系化合物および塩素系化合物が混入していても、同様に問題なくギ酸エステル、メタノールを得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

以下の実施例に記載したCO転化率およびメタノール収率はそれぞれ次に示す式により算出した。

$$\text{CO 転化率 (\%)} = [1 - (\text{反応後に回収されたCO} + \text{CO}_2 \text{モル数}) / (\text{仕込んだCO} + \text{CO}_2 \text{モル数})] \times 100$$

$$\text{メタノール収率 (\%)} = ((\text{生成したメタノールモル数}) / (\text{仕込んだCO} + \text{CO}_2 \text{モル数})) \times 100$$

実施例 1

内容積80mlのオートクレーブを用い、溶媒として水1質量%を含むエタノール10mlに、炭酸カリウム0.72mmolを添加し、炭

酸ガス混合合成ガス（CO 32%、CO₂ 4.7%、水素バランス）を3 MPa 充填して、170℃、2時間、反応を行い、反応生成物をガスクロマトグラフで分析した。CO転化率3.0%でギ酸エチルのみが得られた。

実施例 2

反応時間を20分とする他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。実施例1と同様の結果が得られ、反応は20分で平衡に達していることが明らかとなった。

実施例 3

炭酸カリウムの代わりに炭酸水素カリウムを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行ったところ、CO転化率3.1%でギ酸エチルが得られた。

実施例 4

炭酸カリウムの代わりに炭酸セシウムを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。同様に、CO転化率3.2%であった。

実施例 5

炭酸カリウムの代わりに炭酸ナトリウムを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。同様に、CO転化率1.36%であった。

実施例 6

炭酸カリウムの代わりに炭酸リチウムを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。同様に、CO転化率0.4%であった。

実施例 7

炭酸カリウムの代わりに硝酸カリウムを添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。同様に、CO転化率1.0%であっ

た。

実施例 8

炭酸カリウムの代わりに硝酸ナトリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 0.9 %であった。

実施例 9

炭酸カリウムの代わりにリン酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 1.7 %であった。

実施例 10

炭酸カリウムの代わりに酢酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 1.51 %であった。

実施例 11

炭酸カリウムの代わりにギ酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 3.44 %であった。

実施例 12

エタノールの代わりにメタノールを用いる他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 4.0 %であった（ギ酸メチル）。

実施例 13

エタノールの代わりに n-プロパノールを用いる他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 3.4 %であった（ギ酸 n-プロピル）。

実施例 14

エタノールの代わりに n-ブタノールを用いる他は、実施例 1 に

記載の方法で反応を行った。CO転化率3.4%であった（ギ酸n-ブチル）。

実施例 15

エタノールの代わりにi-プロパノールを用いる他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率1.1%であった（ギ酸i-プロピル）。

実施例 16

エタノールの代わりにi-ブタノールを用いる他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率1.8%であった（ギ酸i-ブチル）。

実施例 17

エタノールの代わりにt-ブタノールを用いる他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率0.7%であった（ギ酸t-ブチル）。

実施例 18

水素化分解触媒として銅／亜鉛共沈触媒0.2gを更に添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率2.9%、メタノール収率0.3%でメタノールが得られた。

実施例 19

内容積85mlのオートクレーブを用い、溶媒として水0.010質量%を含むエタノール20mlに、炭酸カリウム1.4mmolを添加し、炭酸ガス混合合成ガス（CO 32%、CO₂ 4.7%、水素バランス）を3.0MPa充填して、170℃、2時間、反応を行い、反応生成物をガスクロマトグラフで分析した。CO転化率16%でギ酸エチルのみを得られた。

実施例 20

水素化分解触媒として銅／亜鉛共沈触媒4.0gを更に添加する

他は、実施例 19 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 25 %、メタノール収率 1.2 % でメタノールが得られた。

実施例 21

水素化分解触媒として銅／マンガン共沈触媒 4.0 g を更に添加する他は、実施例 19 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 90 %、メタノール収率 27 % でメタノールが得られた。

実施例 22

水素化分解触媒として銅／マンガン共沈触媒 2.0 g を更に添加する他は、実施例 19 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 79 %、メタノール収率 27 % でメタノールが得られた。

実施例 23

水素化分解触媒として銅／マンガン共沈触媒 1.0 g を更に添加する他は、実施例 19 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 33 %、メタノール収率 1.1 % でメタノールが得られた。

実施例 24

混合合成ガスに CO₂ を含まない他は、実施例 22 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 92 %、メタノール収率 41 % でメタノールが得られた。

請 求 の 範 囲

1. 一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造するに際し、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

2. 一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造するに際し、反応系にさらにギ酸エステルの水素化分解触媒および水素を共存させて、生成するギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

3. 一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造し、生成したギ酸エステルを分離した後に、水素化分解触媒および水素を共存させて、分離したギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

4. 一酸化炭素と水素から、アルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒、及び、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒の存在下に反応させてメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

5. 一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造するに際し、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

6. アルカリ金属系触媒、アルカリ土類金属系触媒が、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を含む触媒である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

7. 水素化分解触媒が固体触媒であり、この固体触媒にアルカリ

金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持して、反応に供する請求項 2 もしくは 3 記載のメタノールの製造方法。

8. アルコール類が第一級アルコールである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

9. ギ酸エステルの水素化分解固体触媒に、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持してなるメタノール製造用触媒。

10. アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒と、Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有する触媒から構成されることを特徴とするメタノール製造用触媒。

11. Cuと、Mnおよび／またはReを同時に含有することを特徴とするギ酸エステルの製造用触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C67/36, C07C69/06, C07C29/149, C07C31/04, C07B61/00
B01J27/232, B01J27/236, B01J27/25, B01J27/18, B01J31/04, B01J23/80,
B01J23/889

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C67/36, C07C69/06, C07C29/149, C07C31/04, C07B61/00
B01J27/232, B01J27/236, B01J27/25, B01J27/18, B01J31/04, B01J23/80,
B01J23/889

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP, 10-195019, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 28 July, 1998 (28.07.98) (Family: none) | 1, 6, 8, 9 2, 3 |
| X Y | JP, 9-40610, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 10 February, 1997 (10.02.97) (Family: none) | 1, 8, 9 2, 3 |
| X Y | US, 5401873, A (BASF Aktiengesellschaft), 28 March, 1995 (28.03.95) & EP, 617003, A1 & DE, 4309731, A1 & JP, 6-298701, A | 1, 8, 9 2, 3 |
| X Y | JP, 57-88145, A (BASF AG), 01 June, 1982 (01.06.82) & EP, 48891, A1 & US, 4994603, A | 1, 8, 9 2, 3 |
| Y | US, 5180858, A (Henkel Kommanditgesellschaft), 19 January, 1993 (19.01.93) & WO, 90/12775, A & EP, 470098, A1 & BR, 9007315, A & JP, 4-504718, A | 2, 3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2001 (02.04.01)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01386

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | EP, 309047, A1 (Shell International), 29 March, 1989 (29.03.89) & JP, 1-113323, A & AU, 8822735, A | 1-11 |
| X | US, 4888361, A (Shell Oil Company), 19 December, 1989 (19.12.89), & EP, 306114, A1 & AU, 8821756, A & BR, 8804494, A & JP, 1-90143, A | 2,3 |
| A | US, 4876286, A (Shell Oil Company), 23 October, 1989 (23.10.89) & EP, 287151, A1 & AU, 8813895, A & BR, 8801428, A & JP, 1-70420, A | 1-11 |
| Y | JP, 7-118187, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 09 May, 1995 (09.05.95) (Family: none) | 2,3 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C67/36, C07C69/06, C07C29/149, C07C31/04, C07B61/00
B01J27/232, B01J27/236, B01J27/25, B01J27/18, B01J31/04, B01J23/80, B01J23/889

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C67/36, C07C69/06, C07C29/149, C07C31/04, C07B61/00
B01J27/232, B01J27/236, B01J27/25, B01J27/18, B01J31/04, B01J23/80, B01J23/889

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--------------------|
| X Y | JP, 10-195019, A (三菱瓦斯化学株式会社), 28. 7月. 1998 (28. 07. 98) (ファミリーなし) | 1, 6, 8, 9 2, 3 |
| X Y | JP, 9-40610, A (三菱瓦斯化学株式会社), 10. 2月. 1997 (10. 02. 97) (ファミリーなし) | 1, 8, 9 2, 3 |
| X Y | US, 5401873, A (BASF Aktiengesellschaft), 28. Mar. 1995 (28. 03. 95) & EP, 617003, A1 & DE, 4309731, A1 & JP, 6-298701, A | 1, 8, 9 2, 3 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | JP, 57-88145, A (バスフ・アクチェンゲゼルシャフト), 1. 6月. 1982 (01. 06. 82) & EP, 48891, A1 & US, 4994603, A | 1, 8, 9 2, 3 |
| Y | US, 5180858, A (Henkel Kommanditgesellschaft), 19. Jan. 1993 (19. 01. 93) & WO, 90/12775, A & EP, 470098, A1 & BR, 9007315, A & JP, 4-504718, A | 2, 3 |
| A | EP, 309047, A1 (Shell Internationa), 29. Mar. 1989 (29. 03. 89) & JP, 1-113323, A & AU, 8822735, A | 1-11 |
| X | US, 4888361, A (Shell Oil Company), 19. Dec. 1989 (19. 12. 89) & EP, 306114, A1 & AU, 8821756, A & BR, 8804494, A & JP, 1-90143, A | 2, 3 |
| A | US, 4876286, A (Shell Oil Company), 24. Oct. 1989 (23. 10. 89) & EP, 287151, A1 & AU, 8813895, A & BR, 8801428, A & JP, 1-70420, A | 1-11 |
| Y | JP, 7-118187, A (三菱化学株式会社), 9. 5月. 1995 (09. 05. 95) (ファミリーなし) | 2, 3 |

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

| | | | |
|-----------------------------------|---|-------------------------|--|
| 出願人又は代理人 の書類記号 J 7 3 7 - P C T | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 | | |
| 国際出願番号 PCT/JP01/01386 | 国際出願日 (日.月.年) 23.02.01 | 優先日 (日.月.年) 25.02.00 | |
| 出願人(氏名又は名称) 新日本製鐵株式会社 | | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C67/36, C07C69/06, C07C29/149, C07C31/04, C07B61/00
B01J27/232, B01J27/236, B01J27/25, B01J27/18, B01J31/04, B01J23/80, B01J23/889

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C67/36, C07C69/06, C07C29/149, C07C31/04, C07B61/00
B01J27/232, B01J27/236, B01J27/25, B01J27/18, B01J31/04, B01J23/80, B01J23/889

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--------------------|
| X Y | JP, 10-195019, A (三菱瓦斯化学株式会社), 28. 7月. 1998 (28. 07. 98) (ファミリーなし) | 1, 6, 8, 9 2, 3 |
| X Y | JP, 9-40610, A (三菱瓦斯化学株式会社), 10. 2月. 1997 (10. 02. 97) (ファミリーなし) | 1, 8, 9 2, 3 |
| X Y | US, 5401873, A (BASF Aktiengesellschaft), 28. Mar. 1995 (28. 03. 95) & EP, 617003, A1 & DE, 4309731, A1 & JP, 6-298701, A | 1, 8, 9 2, 3 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4 H

8 4 1 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | JP, 57-88145, A(バスフ・アクチェンゲゼルシャフト), 1.6月.1982 (01.06.82) & EP, 48891, A1 & US, 4994603, A | 1, 8, 9 2, 3 |
| Y | US, 5180858, A(Henkel Kommanditgesellschaft), 19. Jan. 1993 (19.01.93) & WO, 90/12775, A & EP, 470098, A1 & BR, 9007315, A & JP, 4-504718, A | 2, 3 |
| A | EP, 309047, A1(Shell Internationa), 29. Mar. 1989(29.03.89) & JP, 1-113323, A & AU, 8822735, A | 1-11 |
| X | US, 4888361, A(Shell Oil Company), 19. Dec. 1989(19.12.89) & EP, 306114, A1 & AU, 8821756, A & BR, 8804494, A & JP, 1-90143, A | 2, 3 |
| A | US, 4876286, A(Shell Oil Company), 24. Oct. 1989(23.10.89) & EP, 287151, A1 & AU, 8813895, A & BR, 8801428, A & JP, 1-70420, A | 1-11 |
| Y | JP, 7-118187, A(三菱化学株式会社), 9.5月.1995(09.05.95) (ファミリーなし) | 2, 3 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

J737-PCT

原本(出願用) - 印刷日時 2001年02月23日 (23.02.2001) 金曜日 16時31分30秒

| | | |
|--------|---|--|
| 0 | 受理官庁記入欄 | |
| 0-1 | 国際出願番号. | |
| 0-2 | 国際出願日 | |
| 0-3 | (受付印) | |
| 0-4 | 様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 右記によって作成された。 | PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001) |
| 0-5 | 申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。 | |
| 0-6 | 出願人によって指定された受理官庁 | 日本国特許庁 (RO/JP) |
| 0-7 | 出願人又は代理人の書類記号 | J737-PCT |
| I | 発明の名称 | ギ酸エステルまたはメタノールの製造方法ならびにその合成触媒 |
| II | 出願人 | 出願人である (applicant only) |
| II-1 | この欄に記載した者は | 米国を除くすべての指定国 (all designated States except US) |
| II-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 新日本製鐵株式会社 NIPPON STEEL CORPORATION 100-8071 日本国 東京都 千代田区 大手町二丁目6番3号 6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071 Japan |
| II-4ja | 名称 | |
| II-4en | Name | |
| II-5ja | あて名: | |
| II-5en | Address: | |
| II-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| II-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |

EL 243099008 US

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

J737-PCT

原本(出願用) - 印刷日時 2001年02月23日 (23.02.2001) 金曜日 16時31分30秒

| | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| III-1 111-1-1 | その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) |
| 111-1-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 米国のみ (US only) |
| 111-1-4ja 111-1-4en 111-1-5ja | 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: | 藤元 薫 FUJIMOTO, Kaoru 113-0033 日本国 東京都 文京区 本郷7丁目3番1号 東京大学大学院内 |
| 111-1-5en | Address: | C/O Graduate School of Tokyo University 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-Ku, Tokyo 113-0033 Japan |
| 111-1-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| 111-1-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| III-2 111-2-1 | その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) |
| 111-2-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 米国のみ (US only) |
| 111-2-4ja 111-2-4en 111-2-5ja | 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: | 椿 範立 TSUBAKI, Noritatsu 113-0033 日本国 東京都 文京区 本郷7丁目3番1号 東京大学大学院内 |
| 111-2-5en | Address: | C/O Graduate School of Tokyo University 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-Ku, Tokyo 113-0033 Japan |
| 111-2-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| 111-2-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

J737-PCT

原本(出願用) - 印刷日時 2001年02月23日 (23. 02. 2001) 金曜日 16時31分30秒

| | | |
|-------------------------------------|---|---|
| III-3 III-3-1 | その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) |
| III-3-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 米国のみ (US only) |
| III-3-4ja III-3-4en III-3-5ja | 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: | 藤本 健一郎 FUJIMOTO, Kenichiro 293-0011 日本国 千葉県 富津市 新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 C/O NIPPON STEEL CORPORATION Technical Development Bureau 20-1, Shintomi Futtsu City, Chiba 293-0011 Japan |
| III-3-5en | Address: | |
| III-3-6 | 国籍(国名) | 日本国 JP |
| III-3-7 | 住所(国名) | 日本国 JP |
| IV-1 | 代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 | 代理人 (agent) |
| IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja | 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名: | 石田 敬 ISHIDA, Takashi 105-8423 日本国 東京都 港区虎ノ門 三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 A. AOKI, ISHIDA & ASSOCIATES Toranomom 37 Mori Bldg., 5-1, Toranomom 3-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8423 Japan |
| IV-1-2en | Address: | |
| IV-1-3 | 電話番号 | 03-5470-1900 |
| IV-1-4 | ファクシミリ番号 | 03-5470-1911 |
| IV-2 | その他の代理人 | 筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent) |
| IV-2-1ja IV-2-1en | 氏名 Name(s) | 鶴田 準一; 田崎 豪治; 西山 雅也 TSURUTA, Junichi; TAZAKI, Gouji; NISHIYAMA, Masaya |
| V V-1 | 国の指定 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。) | EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 |
| V-2 | 国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。) | CA CN JP KR RU US |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

J737-PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2001年02月23日（23.02.2001）金曜日 16時31分30秒

| | | | |
|---------|---|--------------------------|--------------|
| V-5 | 指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。 | | |
| V-6 | 指定の確認から除かれる国 | なし (NONE) | |
| VI-1 | 先の国内出願に基づく優先権主張 | | |
| VI-1-1 | 先の出願日 | 2000年02月25日 (25.02.2000) | |
| VI-1-2 | 先の出願番号 | 特願2000-50046 | |
| VI-1-3 | 国名 | 日本国 JP | |
| VII-1 | 特定された国際調査機関 (ISA) | 日本国特許庁 (ISA/JP) | |
| VIII | 照合欄 | 用紙の枚数 | 添付された電子データ |
| VIII-1 | 願書 | 5 | - |
| VIII-2 | 明細書 | 10 | - |
| VIII-3 | 請求の範囲 | 2 | - |
| VIII-4 | 要約 | 1 | j737-pct.txt |
| VIII-5 | 図面 | 0 | - |
| VIII-7 | 合計 | 18 | |
| VIII-8 | 添付書類 | 添付 | 添付された電子データ |
| VIII-8 | 手数料計算用紙 | ✓ | - |
| VIII-16 | PCT-EASYディスク | - | フレキシブルディスク |
| VIII-17 | その他 | 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面 | - |
| VIII-18 | 要約書とともに提示する図の番号 | | |
| VIII-19 | 国際出願の使用言語名: | 日本語 (Japanese) | |
| IX-1 | 提出者の記名押印 | | |
| IX-1-1 | 氏名(姓名) | 石田 敬 | |
| IX-2 | 提出者の記名押印 | | |
| IX-2-1 | 氏名(姓名) | 鶴田 準一 | |
| IX-3 | 提出者の記名押印 | | |
| IX-3-1 | 氏名(姓名) | 田崎 豪治 | |
| IX-4 | 提出者の記名押印 | | |
| IX-4-1 | 氏名(姓名) | 西山 雅也 | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

J737-PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2001年02月23日（23.02.2001）金曜日 16時31分30秒

受理官庁記入欄

| | | |
|--------|--|--------|
| 10-1 | 国際出願として提出された書類の実際の受理の日 | |
| 10-2 | 図面 ; | |
| 10-2-1 | 受理された | |
| 10-2-2 | 不足図面がある | |
| 10-3 | 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日） | |
| 10-4 | 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日 | |
| 10-5 | 出願人により特定された国際調査機関 | ISA/JP |
| 10-6 | 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない | |

国際事務局記入欄

| | | |
|------|-----------|--|
| 11-1 | 記録原本の受理の日 | |
|------|-----------|--|

THIS PAGE BLANK (USPTO)